

## Excerpt Translation of Reference 1

Japanese Patent Application Laid-Open No. 3-135502

Laid-Open Date: June 10, 1991

Application No. 1-335177

Filing Date: December 26, 1989

Applicant: TOSHIBA LIGHTING & TECHNOLOGY; NIPPON SODA CO

### [TITLE OF THE INVENTION]

Thin Film of Multi Component Oxide Having High Heat Resistance and High Refractive Index, Composition for Forming the Film and Incandescent Lamp

### [CLAIMS]

#### Claim 1.

A composite oxide thin film having a high thermostability and a high refractive index, comprising an Al-containing  $\text{TiO}_2$  thin film or an Al- and Mg-containing  $\text{TiO}_2$  thin film which includes the additional metal having an atomic ratio to Ti of  $0.005 \leq M/\text{Ti} \leq 0.3$  (M represents Al or Al + Mg) and may include 10 wt.% or less of a glassy material forming component in terms of a ratio to metal oxide.

#### Claim 5.

An incandescent lamp in which a visible light- transmissive, infrared-reflective film having high refractive index layers and low refractive index layers alternately stacked on each other is disposed on at least one of inner and outer surfaces of a glass bulb, and a filament is provided in the bulb, wherein the high refractive index layer is the thin film as set forth in claim 1 or 2.

### [SPECIFICATION]

#### [Field of the Invention]

The present invention relates to a composite oxide thin film having a high thermostability and a high refractive index, a composition used for the formation of the thin film, and an incandescent lamp.

The composite oxide thin film having a high thermostability and a high refractive index according to the present invention is suitably used as a high refractive index thin film for optical interference in which low refractive index thin films and high refractive index thin films which are formed of transparent metal oxide thin films are alternately stacked on each other.

Furthermore, the optical interference film is used as an optical reflection film or an optical reflection preventing film for a light source lamp, a mirror, a solar heat collecting mirror, an optical filter, a cold mirror, a solar cell and the like.

[Page 2, lower left column, lines 4-8 from bottom]

However, for example, in the case where the electric lamp described so far has a large output level or is turned on in an appliance, the bulk temperature is increased to be such a high degree as at least 900°C. Therefore, when the electric lamp is turned on for a long period of time, white turbidity is generated therein as the crystallization of the TiO<sub>2</sub> film proceeds, which leads to the lowering of visible light transmittance.

[Page 6, upper right column, last line through page 6, lower left column, line 9]

The present inventors used a TiO<sub>2</sub> film containing Al or (Al + Mg) in which TiO<sub>2</sub> is a base material as a high refractive index layer, and finally successfully obtained an incandescent lamp which is advantageous in that the lowering of the visible light transmittance is prevented even when it is turned on for a long period of time.

In the invention, the Al-containing TiO<sub>2</sub> described above is used, so that a layer having a refractive index of 2.15 or more and a light transmittance of 1.5% or more is obtained in the anatase TiO<sub>2</sub> film or the anatase TiO<sub>2</sub> film in which a slight amount of rutile is included, and the phase conversion to the rutile TiO<sub>2</sub> film and the growth of crystal grains when the amorphous TiO<sub>2</sub> and the anatase TiO<sub>2</sub> are heated at a high temperature can be controlled. As a result, the lowering of the light transmittance can be controlled, and a composite oxide layer having a high thermostability can be obtained. These effects are increased as the Al content or the Al + Mg content is increased. When too a large amount of these substances is added, the refractivity of the composite oxide layer is lowered. Therefore, these metal contents are set to  $0.005 \leq M/Ti \leq 0.3$  (M represents Al or (Al + Mg)) by a metal atomic ratio.

In the present invention, the refractive index of the high refractive index layer is 2.0 or more, while the refractive index of the low refractive index layer is 1.6 or more.

The material used for the low refractive index layer includes silica (SiO<sub>2</sub>), magnesium fluoride (MgF<sub>2</sub>), or the like.

[Page 8, lower left column, line 10 through page 8, lower right column, line 7]

A visible light transmissive, infrared-reflective film 7 is formed on an outer surface of the bulb 3.

As shown in Fig. 2, the reflective film 7 is formed by alternately stacking high refractive index layers 11 and low refractive index layers 12 upon each other, and is capable of transmitting visible light therethrough and reflecting infrared ray. The high refractive index layer 11 is, for example, an Al-based oxide Ti thin film in which Al is additionally included, while the low refractive index layer 12 is made of SiO<sub>2</sub>. In the Ti thin film, the atomic ratio of Al to Ti is  $0.005 \leq Al/Ti \leq 0.3$ .

Next, the reflective film 7 is formed as follows.

(1) First, tetraisopropoxy titanium and acetate aluminum (or diethoxy magnesium) as an organic titanium solution are uniformly mixed with a predetermined amount of ethanol, and the resulting solution is stirred while diethylene glycol as a chelating agent is being

added thereto and then warmed under reflux to be reacted. After that, the resulting reaction solution is converted into all-metal oxide so that the concentration thereof is adjusted to be 4.5%.

(2) Next, a bulb of an electric lamp main body is dipped in the thus obtained solution and pulled up therefrom at a constant speed, and calcined at 900°C for 10 minutes in the atmosphere, thereby forming titanium oxide.

(3) Then, the bulb is dipped in an organic solvent solution containing an organic silicon compound in which a concentration after conversion to  $\text{SiO}_2$  is 50 wt.% (main component: ethylsilicate polymer prime solvent ester) and pulled up therefrom, and then subject to a heat treatment in a manner similar to the above in the atmosphere, so that a silicon oxide thin film is formed. These steps described so far are alternately repeated at a desirable number of times for at least 10 layers, so that a visible light transmissive, infrared-reflective film is formed.

#### [Brief Description of the Drawings]

Fig. 1 is a partial sectional view illustrating an incandescent lamp according to an embodiment 1 of the present invention.

Fig. 2 is a partial cross-sectional view of a reflective film of the incandescent lamp.

- |    |  |
|----|--|
| 1  | anchor   |
| 2  | sealed portion                                       |
| 3  | quartz glass bulb                                    |
| 4  | molybdenum introducer foil                           |
| 5  | inner lead wire                                      |
| 6  | tungsten coil filament                               |
| 7  | visible light-transmissive, infrared-reflective film |
| 11 | low refractive index layer                           |
| 12 | high refractive index layer                          |

FIG. 1

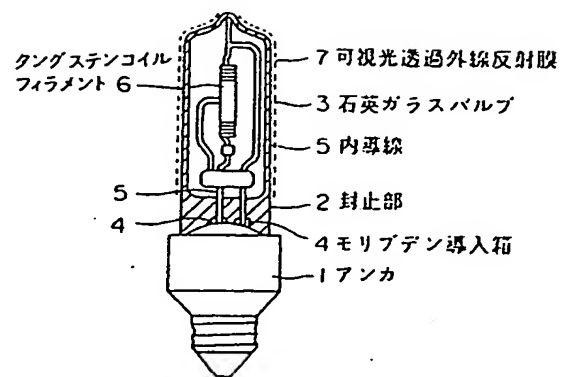
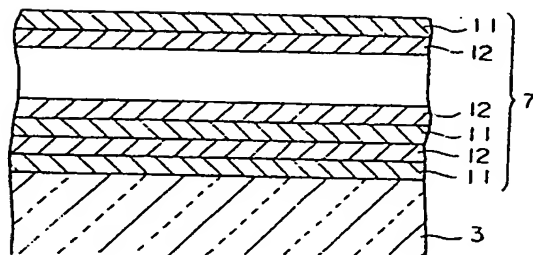


FIG. 2



# THIN FILM OF MULTI COMPONENT OXIDE HAVING HIGH HEAT RESISTANCE AND HIGH REFRACTIVE INDEX AND COMPOSITION AND INCANDESCENT LAMP FOR FORMING THIS FILM

**Publication number:** JP3135502 (A)

**Publication date:** 1991-06-10

**Inventor(s):** KAWAKATSU AKIRA; SAITO AKIKO; YUGE YOJI; KOUSAKA NAOMICHI; NISHIDA EIJI; MORI ATSUSHI

**Applicant(s):** TOSHIBA LIGHTING & TECHNOLOGY; NIPPON SODA CO

**Classification:**


- international: G02B1/11; C01G23/00; G02B1/10; G02B5/26; G02B5/28; H01K1/32; G02B1/10; C01G23/00; G02B5/26; G02B5/28; H01K1/28; (IPC1-7): C01G23/00; G02B1/10; H01K1/32

- European:

**Application number:** JP19890335177 19891226

**Priority number(s):** JP19890335177 19891226; JP19890194056 19890728; JP19880327741 19881227

**Also published as:**

 JP2964513 (B2)

## Abstract of JP 3135502 (A)

**PURPOSE:** To provide the thin film which has excellent high-temp. thermal stability, a high refractive index and high transmittance of visible light and is particularly adequate as the high-refractive index thin film of a light interference film by forming the film of the thin film of specific Al-contg. TiO<sub>2</sub> and the thin film of Al- and Mg-contg. TiO<sub>2</sub>. **CONSTITUTION:** This thin film consists of the thin film of the Al-contg. TiO<sub>2</sub> which contains additive metals of  $0.005 \leq M/Ti \leq 0.3$  (M denotes Al or (Al+Mg)) in atom. ratio to Ti and may contain  $\leq 10$ wt.% glassy material forming component in the ratio to a metal oxide or the thin film of the Al- and Mg-contg. TiO<sub>2</sub>.; Thus, the thin film of the multi component oxide having the high heat resistance and high refractive index is obtd. and is adequately used as the high- refractive index thin film layer of the light interference film consisting of the multilayered films laminated alternately with the low-refractive index thin films and high-refractive index thin films consisting of the transparent thin films of the multi component oxide.

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>G 02 B 1/10  
C 01 G 23/00  
H 01 K 1/32

識別記号

A  
C  
B

庁内整理番号

8106-2H  
7158-4G  
8019-5C

⑬ 公開 平成3年(1991)6月10日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全10頁)

⑭ 発明の名称 高耐熱性高屈折率複合酸化物薄膜、その形成用組成物及び白熱電球

⑮ 特 願 平1-335177

⑯ 出 願 平1(1989)12月26日

優先権主張 ⑰ 昭63(1988)12月27日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 昭63-327741

⑳ 発 明 者 川 勝 晃 東京都港区三田1丁目4番28号 東芝ライテック株式会社  
内㉑ 発 明 者 斉 藤 明 子 東京都港区三田1丁目4番28号 東芝ライテック株式会社  
内㉒ 出 願 人 東芝ライテック株式会 東京都港区三田1丁目4番28号  
社

㉓ 出 願 人 日本曹達株式会社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号

㉔ 代 理 人 弁理士 横山 吉美 外1名

最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

高耐熱性高屈折率複合酸化物薄膜、その  
形成用組成物及び白熱電球

## 2. 特許請求の範囲

(1) 対Ti原子比が $0.005 \leq M/Ti \leq 0.3$  (こ  
こに、Mは、Alまたは $(Al+Mg)$ を表す)  
の添加金属を含有し、対金属酸化物比で10重量%  
以下のガラス質形成成分を含有していてもよいAl  
含有TiO<sub>2</sub>薄膜またはAl及びMg含有TiO<sub>2</sub>薄膜  
からなることを特徴とする高耐熱性高屈折率複合  
酸化物薄膜。

(2) 請求項第(1)項において、ガラス質形成成分  
が、リン酸化物、ホウ素酸化物及び/またはアン  
チモン酸化物であることを特徴とする高耐熱性高  
屈折率複合酸化物薄膜。

(3) 有機溶剤可溶性のチタン化合物とアルミニ  
ウム化合物との混合物および/またはそれらの間

の反応生成物を含有し、ガラス質形成剤を含有し  
ていてもよい有機溶剤溶液からなることを特徴と  
する請求項第(1)項記載のAl含有TiO<sub>2</sub>薄膜からな  
る高耐熱性高屈折率複合酸化物薄膜形成用組成物。

(4) 有機溶剤可溶性のチタン化合物、アルミニ  
ウム化合物およびマグネシウム化合物の混合物お  
よび/またはそれらの間の反応生成物を含有し、  
ガラス質形成剤を含有していてもよい有機溶剤溶  
液からなることを特徴とする請求項第(1)項記載  
のAlおよびMg含有TiO<sub>2</sub>薄膜からなる高耐熱性高屈  
折率複合酸化物薄膜形成用組成物

(5) ガラスバルブの内外面のうち少なくとも一  
方の面に、高屈折率層と低屈折率層を交互に積層  
してなる可視光透過赤外線反射膜を設け、かつ上  
記バルブ内にフィラメントを配設した白熱電球  
において、上記高屈折率層が請求項第(1)または  
(2)項記載の薄膜であることを特徴とする白熱電  
球。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、高耐熱性高屈折率複合酸化物薄膜、その形成用組成物および白熱電球に関する。

本発明の高耐熱性高屈折率複合酸化物薄膜は、透明な金属酸化物薄膜からなる低屈折率薄膜と高屈折率薄膜とを交互に積層した多層膜からなる光干渉膜の高屈折率薄膜層として好適に使用される。

またこの光干渉膜は、光源ランプ、鏡、太陽熱集熱鏡、光学フィルター、コールド・ミラー、太陽電池等の光反射膜または光反射防止膜として使用される。

## 〔従来の技術〕

耐熱性基材表面に形成される高屈折率薄膜、特に光干渉膜の低屈折率薄膜層上に形成される高屈折率薄膜層として、高屈折率を有し透光性の優れた酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 薄膜が、一般に使用されている。また、本出願人は、特に光干渉膜の高屈折率薄膜層として好適な高透光性かつ高屈折率を有する  $\text{TiO}_2$ - $\text{GeO}_2$  系複合酸化物薄膜を提案した (特

開昭62-177501号公報等参照)。

一方、耐熱性基材表面に、これらの  $\text{TiO}_2$  薄膜を形成する場合の塗布液として、テトラアルコキシチタンモノマーの有機溶媒溶液が、一般に採用されるが、テトラアルコキシチタンモノマーの加水分解縮合物 (テトラアルコキシチタンポリマー) をアセチルアセトン等のキレート化剤を含有する混合有機溶媒に溶解した溶液 (特開昭54-043241号公報等参照) 等も知られている。

また、本願出願人は、光干渉膜の高屈折率薄膜層としての  $\text{TiO}_2$  薄膜形成用組成物として、テトラアルコキシチタンモノマーおよびテトラアルコキシチタンポリマーのそれぞれを、キレート化剤と反応させ混合して有機溶媒に溶解した組成物 (特開昭60-040171号公報等参照)、および前記  $\text{TiO}_2$ - $\text{GeO}_2$  系複合酸化物薄膜形成用組成物として、有機溶媒溶解性のチタン化合物とゲルマニウム化合物との混合物または反応生成物を含有する有機溶媒溶液 (特開昭62-177502号公報参照) を提案した。

他方近年、T形または管形バルブの中心にフィランメントを配設し、かつバルブ面に可視光透過赤外線反射膜を設け、フィランメントから放射された光のうち赤外線をこの反射膜で反射してフィランメントに帰還させ、それによってフィランメントを加熱して発光効率を高めるとともに放射光中の赤外線を減らしたハロゲン電球が知られている。

このような可視光透過赤外線反射膜は、シリカ ( $\text{SiO}_2$ ) などからなる屈折率層と酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) などからなる高屈折率層とを5~7層以上交互に重層したものである。

しかしながら、上述した電球においては、出力が大きい場合や器具内点灯する場合等、バルブ温度が900℃以上の高温になるため、長時間点灯すると、 $\text{TiO}_2$  膜の結晶化進行による白濁が発生し可視透過率が低下する。

## 〔発明が解決しようとする課題〕

耐熱性基材表面に形成される高屈折率薄膜として、前記したように  $\text{TiO}_2$  薄膜、酸化ジルコニウム

( $\text{ZrO}_2$ ) 薄膜、酸化タンタル ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) 薄膜及びこれらの複合酸化物薄膜が採用されるが、低屈折率薄膜と高屈折率薄膜とを交互に積層した光干渉膜においては、低屈折率薄膜層との高屈折率薄膜層との屈折率差が大きく、両層共に透光性の優れた、均質かつ均一な膜厚を有し、両層間の密着性の優れた材質の薄膜が両層に要求され、一般に低屈折率層として酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) 薄膜が、高屈折率層として  $\text{TiO}_2$  薄膜が採用される。

近年、光干渉膜の用途拡大に伴い、前記性能に加え高温条件下において安定性の優れた光干渉膜が要求されるようになった。

一般的な  $\text{TiO}_2$  薄膜の形成に使用されるテトラアルコキシチタン・モノマーの有機溶媒溶液は、テトラアルコキシチタン・モノマー自体加水分解され易く、大気中の水分を吸収して容易にゲル化し、極めて安定性に欠けることから、光干渉膜の形成用への適用は困難である。

テトラアルコキシチタン・ポリマーをキレート化剤を含有する混合溶媒に溶解した組成物は、安

定性に優れ、かつ耐熱性基材表面に $TiO_2$ 薄膜を単独で形成する場合の成膜性に優れるが、光干渉膜の高屈折率膜層としての $TiO_2$ 薄膜の形成に用いた場合、低屈折率層としての $SiO_2$ 薄膜との層間密着性が不足し、良好な光干渉膜が得られない。

テトラアルコキシチタン・モノマー及びポリマーのそれぞれをキレート化剤と反応させ混合して有機溶媒に溶解した組成物は、安定性及び $TiO_2$ 薄膜の成膜性に優れ、また低屈折率との層間密着性にも優れており、光干渉膜の高屈折率薄膜層形成用として好適なものであった。しかしながら、この組成物では、欠陥のない $TiO_2$ 薄膜を1回の塗布焼成で形成可能な膜厚が約800Åと限界があり、それ以上の膜厚が要求される場合には、塗布焼成を繰り返す必要があり、またこの組成物を用いて形成した $TiO_2$ 薄膜は、高温、例えば900℃以上の温度における熱安定性が不足し、薄膜形成後の再加熱により可視光の透過率が著しく低下する場合があった。

一方、 $TiO_2$ - $GeO_2$ 系複合酸化物薄膜は、高屈折

率を有し、可視光透過率が大きく、異種金属酸化物薄膜との層間密着性に優れているが、熱安定性については、さらに改善する必要があった。

本発明は、熱安定性に優れた高屈折率複合酸化物薄膜およびその形成用組成物を提供することをその目的とする。

また本発明は、長時間点灯しても赤外反射膜の透過率が低下することなく、可視透過率の低下を回避しうる白熱電球を提供することを目的とする。

(課題を解決するための手段と作用)

(I) 高耐熱性高屈折率複合酸化物薄膜およびその形成用組成物

発明者等は、前記目的を達成すべく鋭意検討した結果、Alを添加した $TiO_2$ 系及びAlならびにMgを添加した $TiO_2$ 系複合酸化物薄膜が、熱安定性に極めて優れることを見出し本発明を完成した。

即ち、本発明は、

(第1発明) 対Ti原子比が $0.005 \leq M/Ti \leq$

0.3 (ここに、Mは、Alまたは $(Al+Mg)$ を表す)の添加金属を含有し、対金属酸化物比で10重量%以下のガラス質形成成分を含有していてもよいAl含有 $TiO_2$ 薄膜またはAl及びMg含有 $TiO_2$ 薄膜からなることを特徴とする高耐熱性高屈折率複合酸化物薄膜

(第2発明) 有機溶剤可溶性のチタン化合物とアルミニウム化合物との混合物および/またはそれらの間の反応生成物を含有し、ガラス質形成剤を含有していてもよい有機溶剤溶液からなることを特徴とする高耐熱性高屈折率複合酸化物薄膜形成用組成物

(第3発明) 有機溶剤可溶性のチタン化合物、アルミニウム化合物およびマグネシウム化合物の混合物および/またはそれらの間の反応生成物を含有し、ガラス質形成剤を含有していてもよい有機溶剤溶液からなることを特徴とする高耐熱性高屈折率複合酸化物薄膜形成用組成物である。

この高耐熱性高屈折率複合酸化物薄膜は、 $TiO_2$ のアナターゼ型結晶相またはアナターゼ型結晶相

中に若干のルチル型結晶相が混在する、初期屈折率2.15以上及び初期可視光透過率91.5%以上を有する膜厚700~1500Åの薄膜である。

上記薄膜は、有機溶剤可溶性のチタン化合物とアルミニウム化合物との混合物及び/またはそれらの間の反応生成物、あるいは有機溶剤可溶性のチタン化合物、アルミニウム化合物及びマグネシウム化合物との混合物及び/またはそれらの間の反応生成物を含有し、更にガラス質形成剤を含有してもよい有機溶剤溶液からなる形成用組成物を塗布することにより得られる。

ここで、有機溶剤可溶性のチタン化合物としては、例えば、一般式： $Ti(OR)_4$ で表され、式中のRが炭素数1~18の1価の炭化水素基の同種または異種であるテトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン、ジエトキシジイソプロポキシチタン、ジメトキシジブトキシチタン、テトラ(2-エチルヘキソキシ)チタン、テトラフェノキシチタン等のチタンアルコキシド・モノマー、前



記チタンアルコキシド・モノマーの加水分解縮合物（チタンアルコキシド・ポリマー）及び前記チタンアルコキシド・モノマーとチタンアルコキシド・ポリマーとの混合物が使用される。また、前記チタンアルコキシド・モノマー、チタンアルコキシド・ポリマー及びそれらの混合物と、酢酸、プロピオン酸、酪酸、高級脂肪酸等の有機カルボン酸などのアシル化剤及び／またはアセチルアセトン、ベンゾイルアセトン等の $\beta$ -ジケトン類、アセト酢酸、プロピオニル酪酸等のケト酸類、ケト酸の低級アルキルエステル類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、オクテレングリコール等のジオール類、グリコール酸、乳酸等のオキシ酸類及びそれらの低級エステル類、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミノアルコール類などのT1原子とキレート環を形成し得るキレート化剤とを反応させて得られるチタン化合物類等が使用される。

応生成物は、チタンアルコキシドモノマーおよび／またはチタンアルコキシドポリマーと、アルミニウムアルコキシドモノマーおよび／またはアルミニウムアルコキシドポリマーとを加水分解、共縮合して得られるコポリマーであり、このコポリマーもアシル化および／またはキレート化されていてもよい。

チタン化合物、アルミニウム化合物およびマグネシウム化合物の間の反応生成物は、上記チタン化合物とアルミニウム化合物との間の反応時に、さらにマグネシウムアルコキシドモノマーおよび／またはマグネシウムアルコキシドポリマーを加えて加水分解、共縮合して得られるコポリマーであり、このコポリマーもアシル化および／またはキレート化されていてもよい。

有機溶剤としては、前記した金属化合物類を溶解し得るものが、特に制限なく使用される。例えば、低級アルコール類、エステル類、ケトン類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン炭化水素類及びそれらの混合溶媒が使用され、

アルミニウム化合物としては、有機溶媒可溶性のアルミニウム化合物、例えば前記チタン化合物と同様の置換基を有するアルミニウムアルコキシド・モノマー、アルミニウムアルコキシド・モノマーの加水分解縮合物（アルミニウムアルコキシド・ポリマー）及びそれらの混合物、ならびにそれらと前記アシル化剤及び／またはA2原子とキレート環を形成し得るキレート化剤とを反応させて得られるアルミニウム化合物が使用される。

また、マグネシウム化合物としては、有機溶剤可溶性のマグネシウム化合物、例えば前記チタン化合物と同様の置換基を有するマグネシウムアルコキシド・モノマー、マグネシウムアルコキシド・モノマーの加水分解縮合物（マグネシウムアルコキシド・ポリマー）及びそれらの混合物、ならびにそれらと前記アシル化剤及び／またはM2原子とキレート環を形成し得るキレート化剤とを反応させて得られるマグネシウム化合物が使用される。

チタン化合物とアルミニウム化合物との間の反

好ましくは沸点が180℃以下の単独溶媒または混合溶媒が使用される。

本発明の高耐熱性高屈折率複合酸化物薄膜形成用組成物（以下、単に「塗布液」という）は、金属原子比が、 $0.005 \leq M/T1 \leq 0.3$ （ここに、Mは、前記と同じ意味を表す）の前記チタン化合物、アルミニウム化合物及び／またはそれらの間の反応生成物、または前記チタン化合物、アルミニウム化合物、マグネシウム化合物及び／またはそれらの間の反応生成物を、前記有機溶剤に溶解した金属酸化物（ $Al_2O_3 + TiO_2$ ）または（ $Al_2O_3 + MgO + TiO_2$ ）に換算した濃度として1～30重量%含有する溶液である。

前記塗布液は、有機溶剤可溶性の無機または有機のリン化合物、ホウ素化合物、アンチモン化合物などのガラス質形成剤を含有していてもよい。

これらのガラス質形成剤は、酸化物基準で金属成分を酸化物に換算した合計（ $Al_2O_3 + TiO_2$ または $Al_2O_3 + MgO + TiO_2$ ）に対して10重量%以下、好ましくは1～5重量%の範囲で添加される。

本発明の高耐熱性高屈折率複合酸化物薄膜は、耐熱性基材に前記塗布液を均一な厚さに塗布して乾燥し、450℃以上の温度下で1秒〜3時間加熱して有機物を熱分解することにより、耐熱性基材表面に形成される。

また、450℃以上に加熱した耐熱性基材表面に塗布をスプレーして熱分解する方法によっても形成することができる。

耐熱性基材として、常温から最高焼成温度までの温度範囲において、変形や相変化のない表面の平滑な基材が使用される。例えば、石英ガラス、ホウケイ酸ガラス等の耐熱性ガラス、アルミナ等のセラミックス、金、白金等の金属などが使用でき、多くの場合耐熱性ガラスが使用される。

前記塗布液の耐熱性基材への塗布方法として、均一な膜厚の塗膜を形成可能な方法が、特に制限なく採用される。例えば、浸漬引き上げ法、スプレー法、スピナー法、ロールコート法、カレンダーコート法、ドクターブレード法、印刷法などが採用でき、特に膜厚の均一性が要求される場合

本発明の高耐熱性高屈折率薄膜は、前記したようにTiO<sub>2</sub>をベースとし、AlまたはAl及びMgを含有することを特徴とする。

一般に、チタン化合物を高温度熱分解することにより、アモルファスTiO<sub>2</sub>、アナターゼ型及び/またはルチル型のTiO<sub>2</sub>結晶が生成する。アモルファスTiO<sub>2</sub>及びアナターゼ型TiO<sub>2</sub>は、高可視光透過率を示すがルチル型TiO<sub>2</sub>に比較して屈折率が低く、また高温下に長時間加熱することにより高温安定型であるルチル型TiO<sub>2</sub>に相変換する。ルチル型TiO<sub>2</sub>薄膜は、アナターゼ型TiO<sub>2</sub>薄膜に比較して熱的に安定であり、かつ高い屈折率を示すが薄膜中でアモルファス相及びアナターゼ型結晶相から相変換すると、薄膜の可視光の透過率が低下する。従って、高屈折率かつ高可視光透過率の要求される系、例えば光干渉膜の高屈折率膜層においては、アナターゼ型TiO<sub>2</sub>とルチル型TiO<sub>2</sub>との混合比のバランスをとること、及びルチル型TiO<sub>2</sub>への相変換を抑制することによりその目的が達成される。

本発明においては、TiO<sub>2</sub>にAlまたはAl及び

には、浸漬引き上げ法が好ましく採用される。

本発明の前記高耐熱性高屈折率複合酸化物薄膜と低屈折率の金属酸化物薄膜、例えばSiO<sub>2</sub>薄膜とを、交互にそれぞれ所定の厚さに積層して多層膜とすることにより、光干渉膜を製造することができる。例えば、耐熱性ガラス基材表面に、Al含有TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Al含有TiO<sub>2</sub>三層膜、Al含有TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Al含有TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Al含有TiO<sub>2</sub>五層膜等またはAl含有TiO<sub>2</sub>薄膜層に代えてAl及びMg含有TiO<sub>2</sub>薄膜を形成することにより、光反射膜が得られる。

SiO<sub>2</sub>膜は、有機ケイ素化合物、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、ジエトキシジイソプロポキシシラン、ジクロルジメトキシシラン等のシランアルコキシド及び/またはそれらの加水分解縮合体を含有する溶液を用い、前記高耐熱性高屈折率複合酸化物薄膜の形成と同様の方法で耐熱性基材または高耐熱性高屈折率複合酸化物薄膜上に形成することができる。

Mgを含有させることにより、アモルファスTiO<sub>2</sub>及びアナターゼ型TiO<sub>2</sub>の高温加熱時におけるルチル型TiO<sub>2</sub>への相変換及び結晶粒の成長が抑制される結果、可視光透過率の低下も抑制され高耐熱性の複合酸化物薄膜が得られる。これらの効果は、AlまたはAl及びMgの含有率が高い程大きくなるが、過剰となると複合酸化物薄膜の屈折率が低下するので、それらの含有率は、金属原子比として $0.005 \leq M/Ti \leq 0.3$ （ここに、Mは前記と同じ意味を表す）の範囲とすることが好ましい。

一方、ガラス形成成分は、前記複合酸化物薄膜の平滑性及び可視光透過率の向上させる。また低屈折率膜、特に本質的にアモルファスであるSiO<sub>2</sub>薄膜と交互積層した光干渉膜においては、低屈折率薄膜と高屈折率薄膜との層間密着性を向上させる。

ガラス質形成成分の過剰添加も、複合酸化物薄膜の屈折率を低下させるので、それらの酸化物基準の添加量は、金属成分を酸化物に換算した合計

( $Al_2O_3 + TiO_2$  または  $Al_2O_3 + HgO_2 + TiO_2$ ) に対して 10 重量% 以下、好ましくは 1~5 重量% の範囲である。

本発明の高耐熱性高屈折率薄膜形成用組成物（塗布液）は、有機溶剤溶解性の各原料を用いた均一溶液であることを特徴とする。

これらの塗布液は、組成が均一であることから、これらを用いることにより、組成の均一な、即ち特性の均一な高耐熱性高屈折率複合酸化物薄膜を基材上に形成することができる。

特に、各原料としてアシル化および/またはキレート化した金属アルコキシド原料を用いることにより、金属アルコキシドの加水分解安定性が向上するだけでなく、一回の塗布焼成で形成可能な複合酸化物薄膜の膜厚を 700 Å 以上、1,500 Å のレベルまで向上することができる。

## (2) 白熱電球

本発明は、ガラスバルブの内外面のうち少なくとも一方の面に、高屈折率層と低屈折率層を交互に積層してなる可視光透過赤外線反射膜を設け、

くなるが、過剰となると複合酸化物層の屈折率が低下する。従って、それらの金属の含有率は、金属原子比で  $0.005 \leq M/Ti \leq 0.3$ （但し、M は A 2 又は (A 2 及び M 8) を示す) とした。

本発明において、前記高屈折率層の屈折率は 2.0 以上であり、前記低屈折率層の屈折率は 1.6 以下である。

前記低屈折率層の材料としては、シリカ ( $SiO_2$ )、ふっ化マグネシウム ( $MgF_2$ ) 等が挙げられる。

### 【実施例】

本発明を、実施例及び比較例により、さらに詳細に説明する。

ただし、本発明の範囲は、以下の実施例により何等の制限を受けるものではない。

## (I) 複合酸化物薄膜形成用組成物の調製

反応容器に、チタンアルコキシド、アルミニウムアルコキシド及びエタノール又はチタンアルコキシド、アルミニウムアルコキシド、マグネシウムアルコキシド及びエタノールを仕込み均一に混

かつ上記バルブ内にフィラメントを配設した白熱電球において、上記高屈折率層は、対 Ti 原子比が  $0.005 \leq M/Ti \leq 0.3$ （但し、M は A 2 又は (A 2 及び M 8) を示す) の金属を含有する A 2 含有  $TiO_2$  層であることを特徴とする白熱電球である。

本発明者等は、高屈折率層として  $TiO_2$  をベースとして A 2 又は (A 2 及び M 8) を含有させた A 2 含有  $TiO_2$  層を用いる事により、長時間点灯しても可視透過率が低下しない白熱電球を得るに至った。

本発明では、上述したような A 2 含有  $TiO_2$  を用いることにより、アナターゼあるいは若干のルチルが混在するアナターゼの  $TiO_2$  層で屈折率 2.15 以上、透過率 1.5% 以上の層が得られ、アモルファス  $TiO_2$  及びアナターゼ型  $TiO_2$  の高温加熱時におけるルチル型  $TiO_2$  への相変換及び結晶粒の成長が抑制される結果、可視光透過率の低下も抑制され高耐熱性の複合酸化物層がえられる。これらの効果は、A 2 又は A 2 及び M 8 の含有率が高い程大き

合した後、室温下に攪拌しながらアシル化剤またはキレート化剤を添加し、加温して還流下に 1 時間保持して反応を行った。得られた反応液に、ガラス質形成剤及びエタノールを添加し、複合酸化物 ( $TiO_2 + Al_2O_3$ ) または ( $TiO_2 + HgO_2 + Al_2O_3$ ) に換算した濃度が 4.5 重量% の複合酸化物薄膜形成用組成物：A-1~A-4 を調製した。

また、金属成分としてチタンアルコキシドのみを使用し、他は前記と同様に処理し、比較試料 C A-1 を、またアルミニウム化合物またはアルミニウム化合物及びマグネシウム化合物を過剰に添加して比較試料 C A-2 及び C A-3 を調製した。

調製した各試料の諸仕様を、第 1 表に示す。

なお、第 1 表中の略号は、下記を表す。

DEG : ジエチレングリコール

AcAc : アセチルアセトン

第 1 表

		複合酸化物形成用組成物 原料組成									薄 膜 特 性							
		組成物 番 号	チタン 化合物	アセチル アセトナ トアルミ ニウム 添加比	ジエト キシマ グネシ ウム 添加比	アシル化剤 キレート化剤		ガラス 質形成剤 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	濃 度 重量%	膜厚 t (Å)	初 期		熱処理 1 時間後		熱処理 500 時間後			
						DEG	AcAc				屈折率 n (—)	透過率 Tm (%)	屈折率 n (—)	透過率 Tm (%)	膜状態	屈折率 n (—)	透過率 Tm (%)	膜状態
実 施 例	1	A-1	テトライ ソプロ ポキシ チタン	0.02	—	1.0	0.5	5.0	4.5	1.100	2.28	91.7	2.32	91.7	透 明	2.33	87.4	透 明
	2	A-2		0.25	—	1.0	0.5	5.0	4.5	1.050	2.17	93.8	2.18	93.7	透 明	2.20	85.8	透 明
	3	A-3		0.03	0.01	1.0	0.5	5.0	4.5	1.060	2.28	92.6	2.29	92.5	透 明	2.30	86.2	透 明
	4	A-4		0.15	0.10	1.0	0.5	5.0	4.5	1.090	2.25	91.6	2.25	91.5	透 明	2.27	84.9	透 明
比 較 例	1	CA-1		—	—	1.0	0.5	5.0	4.5	1.010	2.11	91.1	2.12	82.0	やや白濁	2.13	31.5	白濁
	2	CA-2		0.40	—	1.0	0.5	5.0	4.5	1.080	2.05	90.5	2.06	80.9	やや白濁	2.06	42.6	白濁
	3	CA-3		0.30	0.10	1.0	0.5	5.0	4.5	1.040	2.01	90.3	2.02	80.1	やや白濁	2.03	30.2	白濁

表 中、アルミニウム化合物添加比及びマグネシウム化合物添加比は、 $(Al+Mg)/Ti$  (原子比) を表す。

アシル化剤、キレート化剤は、 $Ti$ :1 原子当たりの添加モル数を表す。

ガラス質形成剤は、金属酸化物 ( $TiO_2+Fe_2O_3+Al_2O_3$ ) に対する添加重量%を表す。

## (2) 複合酸化物薄膜の形成

良く洗浄、乾燥した  $20\text{mm} \times 50\text{mm} \times 1\text{mm}$  の石英ガラス基板を、前記第(1)項で調製した各試料に浸漬し、約  $40\text{cm}/\text{分}$  の一定速度で引き上げ室温下で乾燥した。

ついで、この基板を  $1,000^\circ\text{C}$  に保持した電気炉中に 5 分間保持して焼成し、石英ガラス基板表面に複合酸化物薄膜を形成した。

## (3) 複合酸化物薄膜の評価試験

前記第(2)項で調製した複合酸化物薄膜を形成した石英ガラス基板の可視光透過率  $T_m$  (%) を自記分光光度計を用いて測定し、可視光透過率  $T_m$  (%) の極小値から算出した反射率  $R$  (%) より、複合酸化物薄膜の屈折率  $n$  及び膜厚  $t$  (Å) を算出した。

また、複合酸化物薄膜を形成した石英ガラス基板を  $900^\circ\text{C}$  の温度に再加熱し、1 時間保持及び 500 時間保持後に、前記と同様にして各特性を測定した。

これらの測定結果及び再加熱後の薄膜状態 (白

濁、ピンホール、微細クラック等の有無) を第 1 表中に示す。

第 1 表に示したように、本第 2 及び第 3 発明の組成物を用いることにより、1 回の塗布、焼成で 1,000 Å 前後の比較的膜厚の厚い欠陥のない、再加熱時の高温熱安定性に優れた複合酸化物薄膜が形成される。(実施例参照)。これに対し、A 2 または A 2 及び M 2 を含有しない酸化物薄膜は、再加熱により白濁し高温熱安定性が欠如している (比較例参照)。

## (5) 光干渉膜の製造

良く洗浄、乾燥した  $20\text{mm} \times 50\text{mm} \times 1\text{mm}$  の石英ガラス基板を、前記第(1)項で調製した試料 A-1 及び A-3 のそれぞれに浸漬し、約  $40\text{cm}/\text{分}$  の一定速度で引き上げ室温下で乾燥した。

ついで、この基板を  $1,000^\circ\text{C}$  に保持した電気炉中に 5 分間保持して焼成を行い、石英ガラス基板表面にそれぞれ膜厚  $1,100\text{ Å}$  及び  $1,060\text{ Å}$ 、屈折率  $2.28$  及び  $2.28$ 、可視光透過率  $91.7\%$  及び  $92.6\%$  の複合酸化物薄膜を形成した。

ついで、この基板を、 $\text{SiO}_2$ に換算した濃度が5.0重量%の有機ケイ素化合物を含有する有機溶剤溶液（主成分：シリケートポリマー、主溶剤：酢酸エステル、商品名：アトロンMSi-500（日本曹達製））に浸漬して引き上げ、電気炉中で1,000℃の温度に10分間加熱して焼成し、膜厚1,800 Å、屈折率1.46の $\text{SiO}_2$ 薄膜を、複合酸化物薄膜上に形成した。

さらに、これらの複合酸化物薄膜と $\text{SiO}_2$ 薄膜とを積層した石英ガラス基板を、前記各試料に浸漬し、以下前記と同一の条件で複合酸化物薄膜の形成を行い、さらに $\text{SiO}_2$ 薄膜及び複合酸化物薄膜の形成を繰り返して、複合酸化物/ $\text{SiO}_2$ /複合酸化物/ $\text{SiO}_2$ /複合酸化物の五層膜を石英ガラス基板表面に形成した。

得られた五層膜付き石英ガラス基板の可視光の最大透過率は、90%以上であり、近赤外部の反射率も高いクラック、剝離等の薄膜欠陥のない良好な光干渉性を示した。

また、これらの光干渉膜を形成した基板を90

この反射膜7は、第2図に示す如く高屈折率層11と低屈折率層12とを交互に積層したもので、可視光を透過し赤外線を反射する性質を有する。ここに、前記高屈折率層11は例えばA<sub>2</sub>を添加したA<sub>2</sub>系酸化Ti薄膜であり、前記低屈折率層12は $\text{SiO}_2$ からなる。前記Ti薄膜において、A<sub>2</sub>のTi原子比は、 $0.005 \leq A_2/Ti \leq 0.3$ となる。

次に、前記反射膜7は次のようにして形成される。

① まず、有機チタン溶液としてのテトライソプロキシチタン及びアセトネートアルミニウム（又はジエトキシマグネシウム）を、所定の量エタノールに均一に混合し、攪拌しながらキレート化剤としてのジエチレングリコール等を添加した後、加温還流下反応させる。この後、得られた反応液を全金属酸化物に換算して濃度を4.5%に調整する。

② 次に、この溶液に電球本体のバルブを浸漬した後、一定速度で引き上げ、大気中、900℃で10分焼成して酸化チタンを形成する。

0℃に500時間再加熱しても、その可視光の最大透過率は、90%以上が確保され、クラック、白濁等の薄膜欠陥の発生は認められなかった。

#### (6) 白熱電球の製造

以下、本発明の白熱電球の一実施例を第1図及び第2図を参照して説明する。

図中の1は、後記クングステンフィラメントを支持するアソカである。このアソカ1には、封止部2を介して透明石英ガラスからなるT形バルブ3が設けられている。このバルブ3内には、アルゴンガスと共に所要のハロゲンガスが封入されている。前記封止部2は、前記バルブ3の両端部を圧着封止することにより形成される。前記封止部2には、モリブデン導入管4が埋設されている。このモリブデン導入管4には、T形バルブ3内に導入された複数の内導線5が接続されている。この内導線5間にはバルブ3の中心線に位置するクングステンコイルフィラメント6が装架されている。前記バルブ3の外面には、可視光透過赤外線反射膜7が形成されている。

③ 次に、このバルブを $\text{SiO}_2$ に換算した濃度が50wt%の有機ケイ素化合物を含有する有機溶剤溶液（主成分：エチルシリケートポリマー主溶剤：酢酸エステル）に浸漬して引き上げ、大気中同様に熱処理し酸化シリコン薄膜を形成する。この工程を10層以上所望回数交互に繰り返して可視光透過赤外線反射膜を形成する。

しかして、上記実施例に係る白熱電球によれば、前記反射膜7はA<sub>2</sub>を添加したA<sub>2</sub>系酸化Ti薄膜である高屈折率層11と、 $\text{SiO}_2$ からなる低屈折率層12とを交互に積層して構成され、かつ前記Ti薄膜においてA<sub>2</sub>の対Ti原子比は $0.005 \leq A_2/Ti \leq 0.3$ であるため、従来の白熱電球と比べ、高温で長時間点灯してもTiO<sub>2</sub>膜の透過率低下がなく高い光束を維持することができ、また反射膜7にクラック、剝離等も発生せず膜状態は良好であった。

事実、A<sub>2</sub>をTi原子に対し0.02添加したA<sub>2</sub>系酸化Ti薄膜を高屈折率層11とした白熱電球（実施例5）、A<sub>2</sub>、MgをTi原子に対して夫々0.

03. 0.01添加したA<sub>2</sub>系酸化Ti<sub>2</sub>薄膜を高屈折率層11とした白熱電球（実施例6）、及びA<sub>2</sub>. Mgを添加しない酸化Ti<sub>2</sub>薄膜を高屈折率層11とした白熱電球（従来例）について、初期光学特性を調べたところ、いずれもTiO<sub>2</sub>膜は透過率が91.5%以上で屈折率は従来品2.11、実施例5が2.28、実施例6が2.28であり、ランプとしては下記第2表に示す結果が得られた。

第 2 表

	電力比 (%)	光束比 (%)	効率比 (%)
実施例 5	99	108	109
実施例 6	99	109	110
従 来 例	100	100	100

また、上記ランプを器具内点灯試験を行った時の光束変化を第3図に示す。バルブ温度は950℃前後となるため従来ものでは急激に光束が低下する。これに対し、本実施例5、6ではいずれも定格2000時間において光束維持率は90%以上を維持しており、良好であった。又、反射膜にクラッ

束変化と経時変化との関係を示す特性図である。

1…アソカ、2…封止部、3…石英ガラスバルブ、4…モリブデン導入箱、5…内導線、6…タングステンコイルフィラメント、7…可視光透過赤外線反射膜、11…低屈折率層、12…高屈折率層。

出願人 東芝ライテック株式会社

日本電産株式会社

代理人 横 山 吉 典

東 潤 裕 作

ク、剥離等も発生しなかった。

（発明の効果）

本発明は、前記したようにA<sub>2</sub>含有TiO<sub>2</sub>及びA<sub>2</sub>ならびにMg含有TiO<sub>2</sub>からなる高耐熱性高屈折率を有する複合酸化物薄膜、及びそれらを耐熱性基材上に形成するための均一溶液からなる組成物であることを特徴とする。

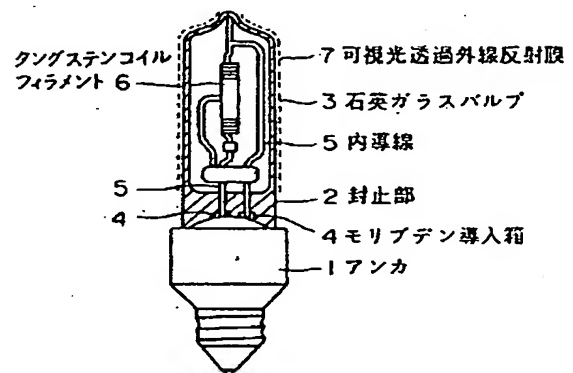
本発明のA<sub>2</sub>含有TiO<sub>2</sub>薄膜及びA<sub>2</sub>ならびにMg含有TiO<sub>2</sub>薄膜は、前記実施例に示したように高温熱安定性の優れた高屈折率及び高可視光透過率を有する複合酸化物薄膜であり、特に光干渉膜の高屈折率膜層として好適である。

また、本発明によれば、長時間点灯しても赤外反射膜の透過率が低下することなく、光束の低下を回避しうる白熱電球を提供できる。

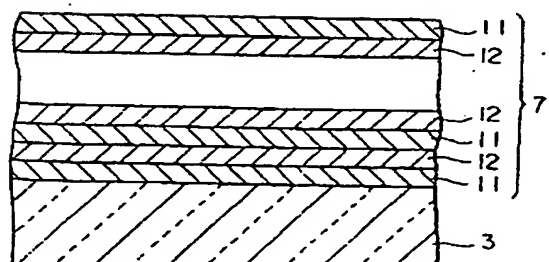
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例に係る白熱電球の説明図、第2図は同白熱電球の反射膜の部分断面図、第3図は本実施例及び従来例に係る白熱電球の光

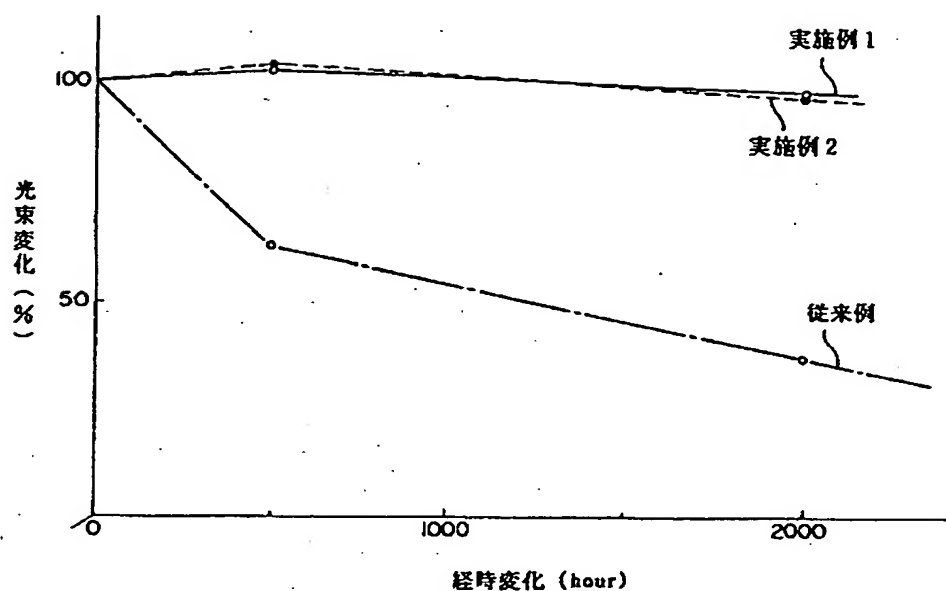
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 1 頁の続き

優先権主張

④平 1 (1989) 7 月 28 日 ⑤日本 (JP) ⑥特願 平 1-194056

⑦発 明 者	弓 削 洋 二	東京都港区三田 1 丁目 4 番 28 号	東芝ライテック株式会社 内
⑦発 明 者	高 坂 直 美 智	千葉県市原市五井南海岸 12-54	日本曹達株式会社機能製 品研究所内
⑦発 明 者	西 田 英 治	千葉県市原市五井南海岸 12-54	日本曹達株式会社機能製 品研究所内
⑦発 明 者	森 厚	千葉県市原市五井南海岸 12-54	日本曹達株式会社機能製 品研究所内